

**Cleaning liquid for producing semiconductor device and process for producing semiconductor device using same**

Patent  
Number: ☐ EP0827188, A3, B1

Publication  
date: 1998-03-04

Inventor(s): ISHIHARA FUKUSABURO (JP); TOKUNAGA TAKAFUMI (JP); AOYAMA TETSUO (JP); HARA KAZUSATO (JP); SASABE SHUNJI (JP); SOTOAKA RYUJI (JP); TORII YOSHIMI (JP); GOTOH HIDETO (JP); HASEMI RYUJI (JP); IKEDA HIDETOSHI (JP); KOJIMA MASAYUKI (JP); MATSUI TSUYOSHI (JP); OHIRA YOSHIKAZU (JP); USUAMI KAZUHISA (JP)

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO (JP)

Requested  
Patent: JP10055993

Application  
Number: EP19970113056 19970730

Priority  
Number(s): JP19960211217 19960809


IPC  
Classification: H01L21/306; H01L21/321; H01L21/311

EC  
Classification: G03F7/42L3, H01L21/3213C4D

Equivalents: DE69724892D, DE69724892T, SG60096, ☐ US5972862

Cited patent  
(s): US4343677; US4215005; EP0680078; US5571447; EP0773480; EP0662705; EP0496229; EP0596515; JP61263921; JP63114128; JP4080297

**Abstract**

There is disclosed a cleaning liquid for producing a semiconductor device which comprises (A) fluorine-containing compound; (B) water-soluble or water-miscible organic solvent; and (C) inorganic acid and/or organic acid, optionally, further comprises (D) quaternary ammonium salt or (D') a specific organic carboxylic acid ammonium salt and/or an organic carboxylic acid amine salt; as well as a process for producing a semiconductor device by forming a resist pattern on a substrate equipped on the surface with an insulating film layer or a metallic electroconductive layer, forming a via hole or electric wiring by dry etching, removing the resist pattern by ashing treatment with oxygen plasma; and effecting an cleaning treatment with the above cleaning liquid. The above cleaning liquid and production process can readily remove the deposit polymer formed in the case of dry etching without impairing metallic film and insulating film. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

특1998-018433

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>°</sup>

H01L 21/304

(11) 공개번호 특1998-018433

(43) 공개일자 1998년06월05일

(21) 출원번호	특1997-037539
(22) 출원일자	1997년08월06일
(30) 우선권주장	96-211217 1996년8월9일 일본(JP)
(71) 출원인	미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 오오히라 아키라 일본국 도쿄도 지요다구 마루노우치 2초메 5-2 도리미 요시미 일본국 도쿄도 고다이라시 조스미혼초 5-20-1 사사베 순지 일본국 도쿄도 고다이라시 조스미혼초 5-20-1 고지마 마사유키 일본국 도쿄도 고다이라시 조스미혼초 5-20-1 우스아미 가즈히사 일본국 도쿄도 고다이라시 조스미혼초 5-20-1 도쿠나가 다카후미 일본국 도쿄도 오메시 이마미 2326 하라 가즈사토 일본국 도쿄도 오메시 이마미 2326 오히라 요시카즈 일본국 도쿄도 오메시 이마미 2326 마쓰미 쓰요시 일본국 이바라키켄 이나시키군 미호무라 기하라 2350 고토 히데토 일본국 이바라키켄 이나시키군 미호무라 기하라 2350 아오야마 데쓰오 일본국 니이타타켄 니이가타시 다유하마 아자신와리 182 하세미 류우지 일본국 니이타타켄 니이가타시 다유하마 아자신와리 182 이케다 히데토시 일본국 니이타타켄 니이가타시 다유하마 아자신와리 182 미시하라 후쿠사부로 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 와디미 22 소토아카 류우지 일본국 이바라키켄 쓰쿠바시 와디미 22
(72) 발명자	
(74) 대리인	남계영

심사청구 : 없음

(54) 반도체소자제조용 세정액 및 그것을 사용한 반도체소자의 제조방법

요약

(A) 불소함유화합물과, (B) 수용성 또는 수혼화성(水混和性) 유기용제와 (C) 무기산 및/또는 유기산과 또한 (D) 제 4급 암모늄염과(D') 특정한 유기카르복시산염 및/또는 유기카르복시산아민염으로 된 반도체소자 제조용 세정액이다. 또한 절연막층 또는 금속도전막층의 표면에 형성된 기판상에 내식막패턴을 형성하는 공정과 건식부식에 의해 바이아홀 또는 배선을 형성하고 산소플라즈마에 의한 회화처리에 의해 내식막패턴을 제거하고, 상기한 세정액으로 세정처리하는 반도체소자의 제조방법이 제공된다.



상기한 세정액과 제조방법은 금속막이나 절연막을 손상시키는 일이 없이 건식부식시에 생성된 퇴적중합체를 용이하게 제거할 수가 있다.

## 표도

도 1

명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에 있어서의 반도체소자의 제조공정의 설명도

도 2은 실시예 7에 있어서의 반도체소자의 제조공정의 설명도

도 3은 실시예 9에 있어서의 반도체소자의 제조공정의 설명도

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 \*

1. Al-Si-Cu 합금층
2. TiN층
3. CVD산화규소막
4. 내식막층
5. 퇴적중합체
11. CVD산화규소막
12. TiN층
13. 스퍼터링팅스텐층
14. CVD팅스텐층
15. TiN층
16. 내식막층
17. 퇴적중합체
21. CVD산화규소막
22. 스퍼터링팅스텐층
23. CVD팅스텐층
24. Al-Si-Cu 합금층
25. TiN층
26. 내식막층
27. 퇴적중합체

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 예를 들면 규소(실리콘)를 사용한 반도체소자의 제조공정에 있어서 건식부식(dry etching)처리 때 생기는 퇴적중합체(deposit polymer)의 제거 즉 (1) 특히 절연막층(층간절연막이라고도 함)에 형성되는 바이아홀(via hole)(절연막의 하층에 배선용으로 형성되는 금속도전막층과 상기한 절연막의 상층에 형성되는 금속도전막층과를 접속하기 위해 절연막에 형성되는 접속구멍)내부 및 그 주변에 생성부착된 퇴적중합체(퇴적보호막이라고도 함)의 제거, (2) 금속도전막층을 배선형성한 후 측면벽 등에 생성부착된 퇴적중합체의 제거 등에 아주 적당히 사용되는 금속막에 대한 부식성이 극히 낮은 세정액, 및 이 세정액을 사용하여 고품질의 신뢰도가 높은 반도체소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래에 IC 나 LSI 등의 반도체소자의 제조에 있어서는 일반적으로 석판인쇄법이 채용되고 있다. 이 석판인쇄법에 의해 반도체소자를 제조하는 경우에는 통상 우선 실리콘웨이퍼 등의 기판상에 산화규소막 등의 절연막이나 도전용으로서 배선을 행하기 위한 금속막등의 도전막을 형성한 후 그 표면에 감광성내식막(photoresist)을 균질로 도포해서 감광층을 형성하고 여기에 선택적 노출 및 현상처리를 실시해서 소망의 내식막패턴을 형성하고 이어서 이 내식막패턴을 마스크(mask)로 해서 하층부의 박막에 선택적 부식처리를 실시하므로 회로패턴을 형성한 후 그 내식막패턴을 완전히 제거한다고 하는 일련의 공정의 취해지고 있다.

그런데 근년에 반도체소자는 고집적화가 진행되어 1/2미크론에서 1/4미크론의 패턴형성이 필요하게 되어

있고 이와 같은 가공치수의 미세화에 수반하여 상기한 선택적 부식처리에 있어서는 건식부식법이 주류로 되어 있고 또 내식막패턴의 제거도 산소플라즈마(plasma)에 의한 회화처리법(ashing treatment)이 사용되기에 이르렀다.

그러나 이 건식부식처리에 있어서는 형성된 패턴주변부에 건식부식가스, 내식막 및 피가공막등에 기인하는 퇴적중합체가 생성되는 것이 알려져 있다. 이와 같은 퇴적중합체가 특히 바이아졸내부 및 그 주변부에 잔존하면 고정화화를 초래하거나 전기적으로 단락이 생기는 등 바람직하지 않은 사태를 초래한다. 따라서 이 퇴적중합체를 제거하는 것은 고품질의 반도체소자를 얻기 위해서는 극히 중요한 일이다.

이 퇴적중합체를 제거하기 위해서는 예를 들면 퇴적중합체가 극히 미량인 경우에는 회화처리 및 내식막박리용 유기용제(알칼리성용제나 산성용제)에 의한 처리의 병용으로 달성된다. 또 퇴적중합체가 다량으로 생성된 경우에는 불화수소산이나 불화수소산과 불화암모늄을 함유하는 처리액 등을 사용해서 세정처리함으로써 달성할 수가 있다. 그러나 이 불소화합물에 의한 처리방법은 예를 들면 바이아졸이 형성되는 절연막층이 하층막으로서 텅스텐, 티탄, 혹은 그들의 합금, 티탄, 텅스텐합금, 질화티탄 등과 같이 불소화합물에 비교적 내식성이 있는 금속막을 사용한 경우에는 유효하지만 알루미늄이나 알루미늄을 포함하는 합금으로 된 금속막을 사용한 경우 상기한 불소화합물이 그들 금속막에 침식하여 용해됨으로서, 예를 들면 바이아졸을 거쳐서 상부금속막과 접속이 불가능하게 되어 전기적 신뢰성이 전혀 얻어지지 않게 된다.

한편, 알루미늄이나 알루미늄합금에 건식부식처리를 실시하여 금속배선을 형성하는 때에도 배선폭면부에 퇴적중합체가 생성부착된다. 이 측면부에 생성부착된 퇴적중합체의 제거가 극히 곤란한 외에 그속에 들어간 반응가스종의 기(radical)나 이온이 부식처리종료 후에 공기중에 방출됨으로서 흡수한 수분과 반응해서 산을 생성하기 때문에 배선재료가 부식되고 그 결과 저항의 증가나 단서등 다대한 악영향을 미치게 된다.

이와 같은 배선재료의 부식을 방지하는 방법으로서 예를 들면 건식부식처리후에 초순수에 의한 세정처리를 장시간 행함으로써 그 기나 이온을 씻어내리는 방법이 행해지고 있다. 그러나 이 방법에 있어서 측면부에 생성부착한 퇴적중합체로부터 기나 이온을 완전히 제거하는 것을 극히 곤란하고 배선재료에 부식이 발생할 위험성은 항상존재한다. 따라서 부식을 완전히 방지하기 위해서는 퇴적중합체를 완전히 제거하는 것이 불가결하다.

다시 또 티탄이나 텅스텐층을 건식부식처리한 때에 생성되는 퇴적중합체에 대해서도 그 제거가 곤란하며 불화수소산이나 불화수소산과 불화암모늄을 함유하는 처리액을 사용해서 세정처리를 행하면 퇴적중합체의 제거는 가능하지만 이 경우 텅스텐, 티탄, 혹은 이들의 합금, 티탄, 텅스텐합금, 질화티탄층 등은 불소화합물에 대해 비교적 내식성이 양호하지만 완전하지는 않고 예를 들면 패턴박리 등이 생겨 전기적신뢰성이 손상될 우려가 있다. 또 이 퇴적중합체를 제거하지 않고 방지해 두면 다음 고정에서 퇴적된 막의 압력등에 의해 인접하는 배선이 최적중합체에 의해 접촉되어 단락이나 배선이상 등의 원인이 된다.

#### 본 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 이와 같은 상황하에서 반도체소자의 제조공정에 있어서 건식부식시에 생기는 퇴적중합체의 제거 특히 바이아졸내부 및 그 주변에 생성부착된 퇴적중합체, 혹은 금속도전막층을 배선형성한 후에 측면부에 생성부착된 퇴적중합체의 제거를 용이하게 할 수 있고 더구나 금속막을 부식시키는 일이 없는 반도체 제조용 세정액, 및 이 세정액을 사용해서 고품질의 신뢰도가 높은 반도체소자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

#### 본 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기한 목적을 달성하기 위해 예의연구를 거듭한 결과 세정액으로서 특정의 제 4급암모늄염 또는 특정의 유기카르복시산암모늄염이나 유기카르복시산아민염과 불소함유화합물과 수용성 또는 수존화기유기용제와 무기산이나 유기산과를 함유하는 수용액을 사용함으로써 건식부식처리시에 생기는 퇴적중합체를 금속막을 부식시키는 일이 없이 용이하게 제거할 수 있는 것을 발견했다. 그리고 특히 종래에 제거가 곤란했던 바이아졸내부 및 그 주변에 생성부착되었던 퇴적중합체층은 금속도전막층을 배선형성한 후에 그 측면부에 생성부착된 퇴적중합체의 제거를 용이하게 할 수 있는 것 때문에 바이아졸형성공정에 있어서는 바이아졸근방의 오염이 없어져서 청정화되기 때문에 금속배선의 접속이 충분히 달성된다. 한편 금속배선형성공정에 있어서 금속도전막층 측면부의 최적중합체가 제거되기 때문에 부식이 없는 배선형성이 달성되고 고품질의 신뢰도가 높은 반도체소자가 얻어지는 것을 알아냈다. 본 발명은 그러한 발견에 기초해서 완성한 것이다.

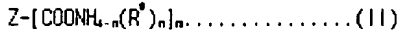
특히 본 발명은,

- (1) (A) 불소함유화합물, (B) 수용성 또는 수존화성유기용제와 (C), 무기산 및/또는 유기산을 함유하는 수용액으로 된 반도체제조용 세정액,
- (2) 상기한 (A), (B), (C), (D) 및 하기일반식 (I)으로 표시되는 제 4급암모늄염을 함유하는 수용액으로 된 반도체제조용 세정액.



(식중, R'은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고 3개의 R'은 상호 동일하거나 달라도 되고, R''은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 히드록시알킬기를 나타낸다. X<sup>·-</sup>은 무기 또는 유기 음이온을 나타내고 a는 그 음이온의 원자수를 나타낸다). (이하 세정액 I이라 칭한다).

- (3) (A), (B), (C), (D) 및 하기 일반식 (II)으로 표시되는 유기카르복시산암모늄염 및/또는 유기카르복시산아민염을 함유하는 수용액으로 된 반도체제조용 세정액,



(식중 Z는 수소원자 또는 1-4가의 탄소수 1-18의 탄화수소기를 나타내고, R'은 탄소수 1-4의 알킬기 또는 탄소수 2-4의 히드록시알킬기를 나타내고, n은 0-3의 정수를 나타내고, m은 1-4의 정수를 나타낸다. 또한 R'이 복수있는 경우 복수의 R'은 상호 동일하거나 달라도 된다.)(이하, 세정액 11라 칭한다).

(4) 표면에 절연막층이 형성된 반도체기판상에 소량의 내식막패턴을 형성하고 이 내식막패턴을 마스크로 해서 건식부식처리해서 바이아홀을 형성한 후 산소플라즈마에 의한 회화처리 또는 내식막박리기에 의한 습식처리를 실시해서 내식막패턴을 제거하고 이어서 상기한 (1), (2), (3)의 세정액을 사용해서 세정처리하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법

(5) 표면에 금속도전막층이 형성된 반도체기판상에 소량의 내식막패턴을 형성하고 이 내식막패턴을 마스크로 해서 건식부식처리해서 금속배선을 형성한 후 산소플라즈마에 의한 회화처리 또는 내식막박리기에 의한 습식처리를 실시해서 내식막패턴을 제거하고 이어서 상기한 (1), (2), (3)의 세정액을 사용해서 세정처리하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 세정액으로서 화합물(A)로 사용되는 불소함유화합물로서는 불소수소산, 불화암모늄, 불화수소암모늄, 불소불화암모늄 등을 예시할 수 있다.

본 발명의 세정액으로서 화합물(A)로서 사용되는 불소함유화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 사용량은 특별히 한정되지 않지만 상황에 따라 일반적으로 0.1~15중량%의 범위에서 선택된다. 사용량이 0.1중량% 미만에서는 퇴적중합체의 제거율이 낮기때문에 바람직하지 않고 15중량% 미만에서는 퇴적중합체의 제거율이 낮기 때문에 바람직하지 않고 15중량% 이상에서는 배선재료를 부식시키는 경향이 있다.

퇴적중합체의 제거율과 배선재료의 부식억제의 균형을 고려하면 사용량은 0.5~10중량%의 범위인 것이 바람직하다.

본 발명의 세정액으로서의 화합물(B)는 수용성 또는 수산화성유기용제가 사용된다.

유기용제의 예로서는 포름아미드; N-메틸포름아미드; N,N-디메틸포름아미드; N,N-디메틸아세트아미드; 및 N-메틸피롤리돈 등의 아미드류, γ-부티로락톤 등의 락톤류, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락토산메틸, 락토산에틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류, 및 디메틸술폰, 술포란 등의 유황화합물 등을 들 수가 있다.

본 발명의 세정액으로서의 화합물(B)는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 또 그 함유량은 특히 제한은 없고 상황에 따라 적절히 선택되지만 통상은 1~80중량%의 범위이다. 이 함유량이 1중량% 미만에서는 배선재료가 부식되기 쉽고 또한 세정액의 점도가 높아져서 작업성이 악화될 우려가 있다.

또 80중량%를 초과하면 퇴적중합체의 제거속도가 늦어지는 경향이 있다. 배선재료의 부식억제, 정도, 퇴적중합체의 제거속도 등의 면으로부터 바람직한 함유량은 5~70중량%의 범위이다.

본 발명은 세정액으로서 화합물(C)로서는 무기산 및/또는 유기산이 사용된다. 무기산의 예로서는 불산, 이산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 황산, 아황산, 연소산, 마염소산, 차아염소산, 브롬산, 차아브롬산, 요오드산, 차아요오드산, 질산, 아질산 등을 들 수 있고 이들 중 불산 또는 인산이 바람직하게 사용된다.

유기산의 예로서는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 말레르산, 이소말레르산, 헵탄산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 마크릴산, 크로톤산, 메타크릴산, 옥살산, 마론산, 말레산, 숙신산, 아디핀산, 아젤라산, 세바신산, 벤조산, 톨루산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 살리실산 등을 들 수가 있다.

본 발명의 세정액으로서의 화합물(C)의 유기산 및/또는 무기산은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 또 그 함유량은 특히 제한은 없고 상황에 따라 적절히 선택되지만 통상은 0.01~5중량%의 범위이다. 이 함유량이 0.01중량% 미만에서는 퇴적중합체의 제거속도가 늦기 때문에 바람직하지 않고 5중량%를 초과하면 배선재료가 부식되는 경향이 있다.

퇴적중합체의 제거속도, 배선재료의 부식억제 등의 면으로부터 바람직한 함유량은 0.05~3중량%의 범위이다.

본 발명에 따른 세정액(1)에 있어서 화합물(D)로서는 다음의 일반식 (1)로 표시되는 제 4급암모늄염이 사용된다.



식중 R'은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고 이 알킬기는 공은 사슬상 또는 분지사슬상의 어느 것이라도 된다.

이와 같은 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기 등을 들 수가 있다.

또한 3개의 R'은 상호 동일하거나 달라도 된다. 한편 R''은 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 히드록시알킬기를 나타내고 이들은 공은 사슬상 또는 분지사슬상의 어느 것이라도 된다. 이 알킬기의 예로서는 상기한 R'으로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수가 있다. 또 히드록시알킬기의 예로서는 2-히드록시에틸기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시부틸기, 4-히드록시부틸기 등을 들

수가 있다.

X'은 무기 또는 유기음이온을 나타내고, a는 그 음이온의 원자수를 나타낸다. 무기음이온의 예로서는 할로겐이온, 황산이온, 철산이온, 탄산이온, 탄산수소이온, 인산이온, 붕산이온 등을 들 수가 있다. 유기음이온의 예로서는 포름산이온, 아세트산이온, 프로피온산이온, 부티르산이온, 옥살산이온, 마론산이온, 말레산이온, 프마르산이온, 시트라콘산이온, 벤조산이온, 톨루일산이온, 프탈산이온, 마크릴산이온, 메틸황산이온 등을 들 수가 있다.

일반식 (I)로 표시되는 제 4급암모늄염의 예로서는 테트라메틸암모늄탄산수소염, 테트라메틸암모늄탄산염, 테트라메틸암모늄포름산염, 테트라메틸암모늄아세트산염, 테트라메틸암모늄프로피온산염, 테트라메틸암모늄부티르산염, 테트라메틸암모늄옥살산염, 테트라메틸암모늄마론산염, 테트라메틸암모늄말레산염, 테트라메틸암모늄프탈산염, 테트라메틸암모늄시트라콘산염, 테트라메틸암모늄벤조산염, 테트라메틸암모늄톨루일산염, 테트라메틸암모늄프탈산염, 테트라메틸암모늄마크릴산염, 트리메틸(2-히드록시메틸)암모늄탄산수소염, 트리메틸(2-히드록시메틸)암모늄탄산염, 트리메틸(2-히드록시메틸)암모늄아세트산염, 트리메틸(2-히드록시메틸)암모늄벤조산염, 트리메틸(2-히드록시메틸)암모늄포름산염, 테트라메틸암모늄탄산수소염, 테트라메틸암모늄탄산염, 테트라메틸암모늄포름산염, 테트라메틸암모늄아세트산염, 테트라프로필암모늄포름산염, 테트라부틸암모늄아세트산염, 테트라메틸암모늄붕산염, 테트라메틸암모늄인산염, 테트라메틸(2-히드록시메틸)암모늄황산염 등을 들 수가 있다.

본 발명의 세정액으로서의 화합물(D)성분인 제 4급암모늄염은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 또 그 함유량은 특정 제한은 없고 상황에 따라 적절히 선택되지만 통상은 1~50중량%의 범위이다. 이 함유량이 1중량%가 낮게되는 경향이 있다.

배선재료의 부식억제, 퇴적중합체의 제거속도의 균형등의 면으로부터 제 4급암모늄염의 바람직한 함유량은 3~40중량%의 범위이다.

본 발명의 세정액(II)에 있어서는 (D')성분으로서 다음의 일반식(II)으로 표시되는 유기카르복시산암모늄염 및/또는 유기카르복시산아민염이 사용된다.



식중 Z는 수소원자 또는 1~4개의 탄소수 1~18의 탄화수소기, 예를 들면 포화 또는 불포화의 지방족기, 포화 또는 불포화의 지환식기, 및 방향족기를 나타낸다.

상기한 포화 또는 불포화의 지방족기의 예로서는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 말레르산, 헵탄산, 라우릴산, 팔미틴산, 스테아르산, 마크릴산, 올레산, 옥살산, 마론산, 말레산, 프말산, 시트라콘산, 숙신산, 아디핀산, 아젤라산, 세바신산, 데칸디카르복시산, 부탄테트라카르복시산 등의 카르복시산류로부터 카르복시기를 제외한 잔기를 들 수가 있다.

또 포화 또는 불포화의 지환식기의 예로서는 시클로헥산모노카르복시산, 시클로헥산-1,4-디카르복시산, 시클로헥산-1,2-디카르복시산, 테트라히드로벤조산, 테트라히드로프탈산, 1,3,5-트리메틸시클로헥산-1,3,5-트리카르복시산 등의 카르복시산류로부터 카르복시기를 제외한 잔기를 들 수가 있다. 다시 또 상기한 방향족기의 예로서는 벤조산, 톨루알산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 페닐아세트산, 페닐프로피온산 등의 카르복시산류의 카르복시기를 제외한 잔기를 들 수가 있다.

한편, R'은 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 2~4의 히드록시알킬기를 나타내고 이들은 곧은사슬상 또는 분지사슬상의 어느 것이라도 된다. 이와 같은 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, 및 t-부틸기를 들 수 있고, 또 히드록시알킬기의 예로서는 2-히드록시메틸기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시부틸기, 4-히드록시부틸기 등을 들 수가 있다. 또 n은 0~3의 정수, m은 1~4의 정수를 나타내고 상기한 R'가 복소있는 경우 복수의 복수의 R'는 상호 동일하거나 달라도 된다.

이와 같은 일반식(II)으로 표시되는 유기카르복시산암모늄염으로서 예를 들면 포름산암모늄, 아세트산암모늄, 프로피온산암모늄, 부티르산암모늄, 말레르산암모늄, 헵탄산암모늄, 라우릴산암모늄, 팔미틴산암모늄, 스테아르산암모늄, 마크릴산암모늄, 옥살산암모늄, 마론산암모늄, 말레산암모늄, 프말산암모늄, 시트라콘산암모늄, 숙신산암모늄, 아디핀산암모늄, 아젤라산암모늄, 세바신산암모늄, 벤조산암모늄, 톨루알산암모늄, 프탈산암모늄, 트리멜리트산암모늄, 피로멜리트산암모늄 등을 들 수가 있다.

한편, 일반식(II)으로 표시되는 유기카르복시산아민염으로서 예를 들면 포름산모노메틸아민, 포름산디메틸아민, 포름산트리메틸아민, 아세트산모노메틸아민, 아세트산디메틸아민, 아세트산트리메틸아민, 아세트산트리메틸아민, 아세트산트리메틸아민, 벤조산모노메틸아민, 벤조산디메틸아민, 벤조산트리메틸아민, 벤조산모노메틸아민, 벤조산디메틸아민, 벤조산트리메틸아민, 벤조산트리메틸아민, 포름산에탄올아민, 아세트산에탄올아민, 프로피온산에탄올아민, 벤조산에탄올아민 등을 들 수가 있다.

본 발명의 세정액(II)에 있어서는 이 (D')성분의 유기카르복시산암모늄/아민염은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

또 그 함유량은 특히 제한은 없고 상황에 따라 적절히 선택되지만 통상은 1~50중량%의 범위이다. 이 함유량은 1중량% 미만에서는 배선재료가 부식되기 쉽고 50중량%를 초과하면 퇴적중합체의 제거속도가 늦게되는 경향이 있다.

배선재료의 부식억제, 퇴적중합체의 제거속도의 균형등의 면으로부터 이 유기카르복시산암모늄염이나 유기카르복시산아민염의 바람직한 함유량은 3~40중량%의 범위이다.

또 본 발명의 세정액에 있어서는 필요에 따라 상기한 (D)성분과 (D')성분을 조합해서 사용할 수 있다.

이 경우 (D)성분과 (D')성분과의 합계함유량이 상기한 이유로부터 1~50중량%, 바람직하게는 3~40중량%의 범위가 되도록 사용하는 것이 유리하다.

다시 또 본 발명의 세정액에 있어서는 퇴적중합체의 제거속도를 향상시킬 목적으로 필요에 따라 각각 (E) 성분으로서 계면활성제를 함유시킬 수가 있다.

이 계면활성제로서는 예를 들면 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬황산에스테르염, 알킬아릴황산에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬나프탈렌술폰산염, 알킬인산염, 폴리옥시에틸렌알킬인산에스테르 등의 음이온성 계면활성제, 알킬아민염, 제 4급암모늄염, 아민옥사이드 등의 양이온성계면활성제, 알킬베타인, 치환이미다졸리늄베타인 등의 양성계면활성제, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 글리세린지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌블록혼합중합체, 폴리옥시에틸렌유도체, 폴리옥시에틸렌아릴에테르, 폴리옥시에틸렌알릴에테르, 아세틸렌알코올, 알킬폴리옥시에틸렌이산에스테르, 아릴폴리옥시에틸렌이산에스테르, 지방산알카놀아미드 등의 비이온성계면활성제, 퍼플루오르알킬술폰산염, 퍼플루오르알킬카르복시산염, 퍼플루오르알킬제 4급암모늄염, 퍼플루오르알킬폴리옥시에틸렌에탄올, 불소화알킬에스테르 등의 불소계계면활성제, 알킬렌옥사이드사슬함유로또구산알릴에스테르, 알킬렌옥사이드사슬함유 폴리규산알릴에스테르 등의 실리콘계계면활성제들을 들 수가 있다.

본 발명의 세정액에 있어서는 이 계면활성제는 단독으로 사용해도 되고 2종이상을 조합해서 사용해도 된다. 또 그 함유량은 특히 제한은 없고 상황에 따라 적절히 선택되지만 통상은 0.001~1중량%의 범위이다. 이 함유량이 0.001중량% 미만에서는 퇴적중합체의 제거속도의 향상효과가 충분히 발휘되지 않을 우려가 있고 또 1중량%를 초과하면 그 양의 비율로는 퇴적중합체의 제거속도의 향상효과가 별로 확인되지 않고 결국 경제적인 불이익이 된다. 퇴적중합체의 제거속도의 향상효과 및 경제성 등의 면으로부터 이 계면활성제의 바람직한 함유량은 0.01~0.5중량%의 범위이다.

이렇게 해서 얻어진 본 발명의 반도체소자제조용 세정액은 반도체소자 제조공정에 있어서 건식부식처리에 생기는 퇴적중합체를 금속막을 부식시키는 일이 없이 용이하게 제거할 수가 있다. 특히 바이아홀에 있어서의 절연막층 측면벽부에 부착한 보호퇴적막의 제거나 접속구멍저면부의 세정, 혹은 형성된 금속배선에 있어서 금속도전막층측면벽부에 부착한 보호퇴적막의 제거등에 아주 적당히 사용된다.

다음에 본 발명의 반도체소자의 제조방법에 대해 설명한다.

본 발명의 반도체소자의 제조방법은 2가지의 형태가 있고, 그 제 1의 형태는 표면에 절연막층이 형성된 반도체기판상에 소망의 내식막패턴을 형성하고 이 내식막패턴을 마스크로해서 건식부식처리를 바이아홀을 형성한 후 산소플라즈마에 의한 회화처리 또는 내식막박리기에 의한 습식처리를 실시해서 내식막패턴을 제거하고, 이어서 상기한 세정액을 사용해서 세정처리하는 방법이다.

한편 제 2의 형태는 표면에 금속도전막층이 형성된 반도체기판상에 원하는 내식막패턴을 형성하고 이 내식막패턴을 마스크로해서 건식부식처리를 실시해서 금속배선을 형성한 후 산소플라즈마에 의한 회화처리 또는 내식막박리기에 의한 습식처리를 실시해서 내식막패턴을 제거하고 이어서 상기한 세정액을 사용해서 세정처리하는 방법이다.

또한 상기한 절연막층 또는 금속도전막층과 기판과의 사이에는 절연막층, 금속도전막층, 반사방지막층 등을 필요에 따라 일층이상 형성해도 되고 또 상층의 금속도전막층의 위에 다시 또 필요에 따라 반사방지막층을 형성해도 된다. 본 발명의 방법에 있어서 사용되는 기판으로서 종래의 반도체소자의 제조에 있어서 사용되던 것, 예를 들면 실리콘웨이퍼 등이 바람직하게 사용된다. 또 절연막으로서 특히 제한은 없고 종래에 반도체소자의 제조에 있어서 사용되던 것, 예를 들면 산화규소막, 질화규소막, 산화알루미늄막 등을 들 수가 있으나 이들 중에서 산화규소막이 아주 적당하다. 이 산화규소막은 실리콘웨이퍼상에 직접 형성하는 경우가 아니라 산소가스분위기하에서 고온가열함으로써 형성시킬 수가 있다.

또 이 산화규소막은 CVD법(화학적기상증착법)에 의해 형성해도 되고, 또 이 경우 산화규소막에는 필요에 따라 화산용의 불순물을 소량 혼입시켜도 된다. 또 이 CVD법으로 형성된 산화규소막은 CVD산화규소막이라 불리는 일이 있고 또 확산용의 불순물을 소량 혼입시킨 CVD산화규소막은 도프트(doped)CVD산화규소막이라 불리는 때가 있다. 이에 대해 확산용의 불순물을 혼입시키지 않는 CVD산화규소막은 난도프트CVD산화규소막이라 불리는 일이 있다.

한편, 금속도전막층으로서 특히 제한은 없고 종래에 반도체소자의 제조에 있어서 사용되고 있던, 예를 들면 텅스텐, 텅스텐합금, 질화티탄이나 알루미늄, 알루미늄합금 등으로 된 막이 바람직하게 사용된다. 이들 금속도전막층은 예를 들면 진공증착법, 스퍼터링법(sputtering method), CVD법 등에 의해 형성시킬 수가 있다. 또 필요에 따라 형성되는 반사방지막층으로서, 예를 들면 지로하티탄막 등이 사용된다. 또한 스퍼터링법 및 CVD법으로 형성된 금속도전막은 예를 들면 스퍼터링텅스텐막, CVD텅스텐막이라 불리는 일이 있다.

본 발명의 방법에 있어서는 우선 상기한 절연막층 또는 금속도전막층상에 소망의 내식막패턴을 형성시킨다. 이 내식막패턴의 형성방법으로서 각종 방법이 있고 상황에 따라 적절히 선택된다. 예를 들면 네거티브(negative)형 또는 포지티브(positive)형의 감광성내식막의 용액을 스핀너(spinner)등으로 도포하여 건조시켜서 내식막층을 형성시켜 이어서 자외선이나 원자외선등의 활성광선을 소정의 마스크를 거쳐서 축소투영노출장치 등에 의해 조사하든가 마스크를 거쳐서 엑시머레이저(excimer laser)광이나, X선을 조사하든가 혹은 전자선을 주사시키면서 적당한 현상액을 사용해서 현상처리함으로써 내식막패턴을 형성할 수가 있다.

다음에 이와 같이 형성된 내식막패턴을 마스크로해서 건식부식처리를 행한다. 이 건식부식법에는 각종 방법이 있지만 대표적인 것으로서는 플라즈마부식법을 들 수가 있다. 이 플라즈마부식법에 있어서는 부식가스로서 4불화탄 등의 불소계가스가 통상 사용되지만 부식가스의 종류나 부식조건은 부식시켜야 할 대상물의 종류에 따라 적당히 선택된다. 이 건식부식처리에 의해 상기한 제 1의 형태에 있어서는 바이아홀이 형성되고 한편 제 2형태에 있어서는 금속배선이 형성된다.

이 건식부식처리에 있어서는 부식가스, 내식막 및 피가공막등에 기인하는 퇴적중합체가 바이아홀내부 및 그 주변, 혹은 금속도전막층을 배선형성한 후 그 측면벽등에 생성부착된다.

이어서 내식막패턴을 제거하지만 본 발명에 있어서는 이 내식막패턴의 제거방법으로서 산소플라즈마에 의한 회화방법 또는 내식막박리기에 의한 습식처리가 이용된다. 이 산소플라즈마에 의한 회화방법은 상기한 건식부식처리에 플라즈마부식법을 채용하는 경우 동일한 장치를 사용하여 가스의 종류를 변경하는 것으로 건식부식처리와 회화처리의 양쪽을 실시할 수 있으므로 경제적으로 유리하다. 또 이 산소플라즈마에 의한 회화처리에 있어서 산소가스에 불소계가스를 5~20중량% 정도의 비율로 첨가하면 다음 공정의 세정처리에 있어서의 퇴적중합체의 제거가 극히 용이하게 된다. 이 불소계가스로서는, 예를 들면  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $SF_6$ ,  $NF_3$ ,  $C_2F_6$  등을 들 수가 있다. 이 가스를 사용해서 2~5초분의 장시간처리를 행하는 경우의 회화처리온도는 15~80°C이지만 작업상 2~5분의 단시간처리를 행하는 경우의 회화처리온도는 150~180°C이다. 온도가 지나치게 낮으면 회화가 충분히 진행하지 않을 우려가 있고 온도가 지나치게 높으면 텅스텐의 금속배선이 부식하는 일이 있다.

다음에 이 산소플라즈마 또는 내식막박리기에 의한 습식처리에 의해 회화처리한 것에 대해, 본 발명의 세정액을 사용해서 세정처리를 실시하여 건식부식처리에 생성된 퇴적중합체를 제거한다. 세정온도 및 세정시간은 퇴적중합체의 상태나 배선재료의 종류 등에 따라서 적당히 선정되지만 세정온도는 통상 10~30°C 정도로 충분하고 또 퇴적중합체의 제거속도가 지나치게 늦은 경우에는 60°C 정도까지 승온시켜서 세정처리해도 된다. 세정시간은 통상 1~30분 정도이다. 또 세정방식으로서의 예를 들면 배치(batch)식에 의한 침지세정, 매엽식에 의한 스프레이 또는 분무세정 등을 채용할 수가 있다.

이 세정처리에 의해 증래에 제거가 곤란했던 바이아홀내부 및 그 주변, 혹은 금속도전막층을 배선형성한 후 그 측면벽등에 생성부착된 퇴적중합체가 용이하게 제거되고 더구나 금속막이 부식되는 일이 없다. 세정처리후 상기한 방식에 의해 순수세정을 행한 후 건조처리한다. 제 1의 형태에 있어서는 이와 같이 청정화된 바이아홀을 거쳐서 절연막의 하층에 배선층으로 형성되는 금속도전막층과 절연막의 상층에 형성되는 금속도전막층을 접속함으로써 원하는 반도체소자가 얻어진다. 한편 제 2의 형태에 있어서는 이와 같이 해서 금속도전막에 의한 배선을 청정화한 후 층간절연막을 형성하고 금속배선을 완성함으로써 원하는 반도체소자가 얻어진다.

본 발명의 반도체소자를 제조하기 위한 세정액에 따르면 반도체소자의 제조공정중 건식부식에 의해 생성된 퇴적중합체를 용이하게 제거하는 것이 가능하고 특히 바이아홀내부 및 그 주변에 생성부착된 퇴적중합체, 혹은 금속도전막층을 배선형성한 후 그 측면벽등에 생성부착된 퇴적중합체가 용이하게 제거되고 더구나 금속막이 부식되는 일이 없다.

본 발명의 반도체소자의 제조방법에 따르면 바이아홀형성공정에서 퇴적중합체의 제거가 확실히 행해지기 때문에 특히 SOD층을 포함하는 절연막층에 형성된 바이아홀의 근방의 오염이 없어지고 청정화되기 때문에 금속배선의 충분한 접속을 가능하게 하고 고품질 및 신뢰성이 높은 반도체소자를 제조할 수가 있다. 금속배선형성공정에서 도전막층의 측면벽의 퇴적중합체의 제거가 곤란했으나 이것이 용이하게 제거되어 부식방지 및 청정배선이 보장됨으로서 고품질 및 신뢰성이 높은 반도체소자를 제조할 수가 있다.

다음에 본 발명을 실시예에 의해 다시 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

도 1은 이 실시예에 있어서의 반도체소자의 제조공정의 설명도이다.

#### (1) 바이아홀의 형성

도 1(a)에 나타내는 바와 같이 표면이 산화된 실리콘웨이퍼상에 두께 0.5 $\mu$ m의 Al-Si-Cu합금층(1), 두께 500 Å의 반사방지막으로서의 TiN층(2) 및 도프트CVD산화규소막 및 난도프트CVD산화규소막으로 된 두께 0.8 $\mu$ m의 CVD산화규소막으로 된 절연막층(3)을 순차로 형성시켰다.

#### (2) 내식막패턴의 형성

상기한 (1)의 CVD산화규소막으로된 절연막층(3)상에 도 1(b)에 나타내는 바와 같이 두께 1.0 $\mu$ m의 포토티브형 내식막층(4)을 형성한 후 투영법(projection method)에 의해 소정의 마스크를 거쳐서 i 선을 선택적으로 조사하여 노출시키고 이어서 110°C에서 90초간 가열처리 후 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액을 사용해서 현상처리하고, 다시 또 수세해서 건조시킴으로서 도 1(c)에 나타내는 바와 같은 개방구부를 갖는 내식막패턴을 형성했다.

#### (3) 건식부식처리

상기한 (2)에서 얻어진 내식막패턴을 마스크로해서 다음에 나타내는 조건으로 절연막층을 건식부식처리하여 도 1(d)에 나타내는 바와 같은 바이아홀을 형성했다.

#### [건식부식조건]

평행평판형 RIE, 처리압력 750mTorr, RF전력 300W,  $CHF_3$ , CF, 및 Ar의 혼합가스, 처리시간 152초

#### (4) 산소플라즈마에 의한 회화처리

상기한 (3)의 건식부식처리후의 내식막패턴을 산소가스를 사용한 플라즈마에 의해 170°C에서 180초간 회화처리함으로써 제거했다. 도 1(e)는 이 회화처리후의 상태를 나타내는 것이며 이 도 1(e)로부터 알 수 있는 바와 같이 CVD산화규소막측면벽에 퇴적중합체(5)가 부착되어 있는 것이 확인되었다.

#### (5) 세정처리

상기한 (4)에서 얻어진 산소플라즈마에 의한 회화처리한 것에 대해 불화암모늄 8중량%, 프로피온산





1종량%, 테트라메틸암모늄포름산염 5종량%, 디메틸포름아미드 40종량%, 비이온성계면활성제 EP-120A (폴리옥시에틸렌피닐에테르; 다이이찌고오교세이아쿠사제) 0.1종량%, 및 물 45.9종량%로 된 세정액을 사용하여 23°C에서 3분간 세정처리를 행한 후 수세후 건조시켰다. 이 상태를 도 1(f)에 나타낸다.

도 1(f)로부터 본 발명의 세정액을 사용함으로써 CVD산화규소막측면벽에 부착하고 있던 외적중합체(5)가 완전히 제거되고 청정화된 것을 알 수 있다.

#### (6) 금속막의 집합

최후로 상기한 (5)에서 청정화된 바아미아홀을 거쳐서 하층금속막의 Al-Si-Cu층과 상층금속막의 Al-Si-Cu의 집속을 행하여 반도체소자를 제조했다.

실시예 2~4, 참고예 및 비교예

실시예 1~(4)에 있어서의 산소플라즈마에 의한 회화처리한것에 대해 제 1표에 나타내는 조성의 세정액을 사용해서 제 1표에 나타내는 조건으로 세정처리를 실시한 후 수세 후 건조시켜서 퇴적중합체의 제거성을 다음의 기준의 따라 평가했다. 결과를 제 1표에 나타낸다.

◎ : 퇴적중합체가 완전히 제거되어 있다.

△ : 퇴적중합체의 잔존이 약간 확인되었다.

× : 퇴적중합체의 잔존이 확인되었다.

[표 1a]

	세정액 조성 불화암모늄( 중량%)					
		유기카 르복시산	유기용제			
실시예	1	8	프로피온산	1	디메틸포름아 미드	40
	2	8	무수프탈산	0.1	포름아미드	40
	3	5	아소부티르산	0.2	디메틸아세트 아미드	35
	4	10	아세트산	0.1	디메틸포름아 미드	45
	5	1	붕산	0.3	디메틸포름아 미드	69
참고예		8	프로피온산	0.2	디메틸포름아 미드	40
비교예	1	8	-	-	디메틸포름아 미드	40
	2	1	-	-	디메틸포름아 미드	69

[표 16]

	세정액 조성	세정조건	퇴적중합체의 제거성	재료의 부식 억제성			
	용액						
	종류						
실시예 1	TMAF <sup>(1)</sup>	5	EP-120 A <sup>(2)</sup>	0.1	23℃, 3분	⊙	⊙
실시예 2	TMAF	5	EP-120A	0.1	23℃, 3분	⊙	⊙
실시예 3	TMAF	10	EP-120A	0.1	23℃, 3분	⊙	⊙
실시예 4	TMBC <sup>(2)</sup>	3	EP-120A	0.1	23℃, 3분	⊙	⊙
실시예 5	-	-	-	-	23℃, 10분	⊙	⊙
참조예	TMAF	5	-	-	23℃, 10분	△	△
비교예 1	TMAF	5	EP-120A	0.1	23℃, 10분	×	△
비교예 2	-	-	-	-	23℃, 10분	⊙	×
(주) (1) TMAF : 테트라메틸암모늄포름산염 (2) TMBC : 테트라메틸암모늄아세트산염 (3) EP-120A : 비이온성계면활성제, 폴리옥시에틸렌페닐에테르 다이아치코교세이아쿠사제.							

[실시예 5]

실시예 1에 있어서 Al-Si-Cu층 대신에 텅스텐층 및 TiN층을 각각 사용한 것이되는 실시예 1과 같이하여 실시한 바 실시예 1과 같은 결과가 얻어졌다.

[실시예 6]

실시예 1~4에 있어서의 산소플라즈마에 의한 회화처리를, 우선 산소가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 180초간 회화처리하고 이어서 산소가스에 CF<sub>4</sub> 10용량%를 첨가한 혼합가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 2.5초간 회화처리하는 것으로 바꾼 것이되는 실시예 1~4와 같이 실시한 바 어느 것이나 세정처리공정에서 실시예 1과 같이 퇴적중합체가 완전히 제거되어 청정화되었다.

[실시예 7]

도 2는 이 실시예에 있어서의 반도체소자의 제조공정의 설명도이다.

(1) 금속도전막층의 형성

도 2(a)에 나타내는 바와 같이 실리콘웨이퍼상의 CVD산화규소막(11)상에 두께 500Å의 TiN층(12), 두께 1,500Å의 스퍼터링 텅스텐층(13), 두께 1,500Å의 CVD텅스텐층(14) 및 반사방지막으로서의 두께 500Å의 TiN층(15)을 순차로 형성시켰다.

(2) 내식막패턴의 형성

상기한 (1)의 TiN층(15)상에 도 2(b)에 나타내는 바와 같이 두께 1.0μm의 포지티브형 내식막층(16)을 형성한 후 투영법에 의해 소정의 마스크를 거쳐서 i 선을 선택적으로 조사하여 노출시키고 이어서 110℃에서 90초간 가열처리 후 2.38%의 테트라메틸암모늄하이드록시드(TMAH)수용액을 사용해서 현상처리하고, 다시 수세해서 건조시킴으로서 도 2(c)에 나타내는 바와 같이 내식막패턴을 형성했다.

(3) 건식부식처리

상기한 (2)에서 얻어진 내식막패턴을 마스크로해서 다음에 나타내는 조건으로 건식부식처리하여 도 2(d)

에 나타내는 바와 같은 금속배선을 형성했다.

[건식부식조건]

ECR(전자사이크로트론 공명)

① 처리압력 10mTorr,  $\mu$ 파입사전류 300mA, RF전력 25W,  $Cl_2$ , 처리시간 10초

② 처리압력 10mTorr,  $\mu$ 파입사전류 300mA, RF전력 25W,  $Cl_2$ 와  $SF_6$ 의 혼합가스, 처리시간 25초

③ 처리압력 10mTorr,  $\mu$ 파입사전류 350mA, RF전력 50W,  $Cl_2$ , 처리시간 25초

(4) 산소플라즈마에 의한 회화처리

상기한 (3)의 건식부식처리후의 내식막패턴을 산소가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 180초간 회화처리하여 제거했다. 도 2(e)는 이 회화처리 후의 상태를 나타내는 것이며 이 도 2(e)로부터 알 수 있는 바와 같이 CVD산화규소막측면벽에 퇴적중합체(17)가 부착되어 있는 것이 확인되었다.

(5) 세정처리

상기한 (4)에서 얻어진 산소플라즈마에 의한 회화처리한 것에 대해 실시예 1-(5)와 같이해서 세정처리를 행하여 수세후 건조시켰다. 이 상태를 도 2(f)에 나타낸다.

도 2(f)로부터 본 발명의 세정액을 사용함으로써 도전막의 측면벽에 부착하고 있던 퇴적중합체(17)가 완전히 제거되고 청정화된 것을 알 수 있다.

(6) 용간절연막의 형성

최후로 용간절연막을 형성하여 금속배선을 완성시켜 반도체소자를 제조했다.

[실시예 8]

실시예 7-(4)에 있어서의 산소플라즈마에 의한 회화처리를, 우선 산소가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 180초간 회화처리하고, 이어서 산소가스에  $CF_4$  10용량%를 첨가한 혼합가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 2.5초간 회화처리하는 것으로 바꾼 것 이외에는 실시예 7-(4)와 같이 실시한 바, 세정처리공정에서 실시예 1과 같이 퇴적중합체가 완전히 제거되어 청정화되었다.

[실시예 9]

도 3은 이 실시예에 있어서의 반도체소자의 제조공정의 설명도이다.

(1) 금속도전막층의 형성

도 3(a)에 나타내는 바와 같이 실리콘웨이퍼상의 CVD산화규소막(21)상에 두께 500Å의 스퍼터링 텅스텐층(22), 두께 1,000Å의 CVD 텅스텐층(23), 두께 500Å의 Al-Si-Cu합금층, 및 반사방지막으로서의 두께 500Å의 TiN층(25)을 순차로 형성시켰다.

(2) 내식막패턴의 형성

상기한 (1)의 TiN층(25)상에 도 3(b)에 나타내는 바와 같이 1.6 $\mu$ m의 포지티브형 내식막층(26)을 형성한 후 투영법에 의해 소정의 마스크를 거쳐서 i 선을 선택적으로 조사하여 노출시키고 이어서 110℃에서 90초간 가열처리후 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)수용액을 사용해서 현상처리하고, 다시 수세해서 건조시킴으로서 도 3(c)에 나타내는 바와 같은 내식막패턴을 형성했다.

(3) 건식부식처리

상기한 (2)에서 얻어진 내식막패턴을 마스크로해서 다음에 나타내는 조건으로 건식부식처리하여 도 3(d)에 나타내는 바와 같이 금속배선을 형성했다.

[건식부식조건]

ECR(전자사이크로트론 공명)

① 처리압력 8mTorr,  $\mu$ 파입사전류 250mA, RF전력 20W,  $BCl_3$ ,  $SF_6$ 의 혼합가스, 처리시간 9초

② 처리압력 8mTorr,  $\mu$ 파입사전류 320mA, RF전력 60W,  $BCl_3$ 와  $Cl_2$ 의 혼합가스, 처리시간 30초

③ 처리압력 8mTorr,  $\mu$ 파입사전류 250mA, RF전력 20W,  $BCl_3$ 와  $SF_6$ 의 혼합가스, 처리시간 50초

(4) 산소플라즈마에 의한 회화처리

상기한 (3)의 건식부식처리후의 내식막패턴을 산소가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 180초간 회화처리하여 제거했다. 도 3(e)는 이 회화처리 후의 상태를 나타내는 것이며 이 도 3(e)로부터 알 수 있는 바와 같이 금속도전막의 측면벽에 퇴적중합체(27)가 부착되어 있는 것이 확인되었다.

(5) 세정처리

상기한 (4)에서 얻어진 산소플라즈마에 의한 회화처리한 것에 대해 실시예 1-(5)와 같이해서 세정처리를 행하여 수세후 건조시켰다. 이 상태를 도 3(f)에 나타낸다.

도 3(f)로부터 본 발명의 세정액을 사용함으로써 도전막의 측면벽에 부착하고 있던 퇴적중합체(27)가 완전히 제거되고 청정화된 것을 알 수 있다.

(6) 층간절연막의 형성

최후로 층간절연막을 형성하여 금속배선을 완성시켜 반도체소자를 제조했다.

[실시예 10]

실시예 9-(4)에 있어서의 산소플라즈마에 의한 회화처리를, 우선 산소가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 180초간 회화처리하고, 이어서 산소가스에 CF<sub>4</sub> 10용량%를 첨가한 혼합가스를 사용한 플라즈마에 의해 170℃에서 2.5초간 회화처리하는 것으로 바꾼 것 이외에는 실시예 9-(4)와 같이 실시한 바, 세정처리공정에서 실시예 1과 같이 퇴적중합체가 완전히 제거되어 청정화되었다.

**발명의 효과**

본 발명의 반도체소자제조용 세정액은 반도체소자의 제조공정에 있어서, 건식부식처리시에 생기는 퇴적중합체의 제거 특히 바이아홀내부 및 그 주변에 생성부착된 퇴적중합체의 제거 혹은 금속도전막층을 배선형성 후에 측면벽부 등에 생성 부착된 퇴적중합체의 제거를 금속막을 부식시키는 일이 없이 용이하게 행할 수가 있다.

또 본 발명의 반도체소자의 제조방법에 의하면 바이아홀형성공정에 있어서 퇴적중합체의 제거가 확실히 행해지는 것 때문에 바이아홀근방의 오염이 없어지고 청정화되므로 금속막접착이 충분히 달성되며 그 품질의 신뢰도가 높은 반도체소자가 얻어진다. 또 금속배선형성공정에서도 종래에 제거가 곤란했던 도전막층 측면벽부의 퇴적중합체를 용이하게 제거할 수 있으므로 부식이 없는 청정한 배선형성을 달성할 수 있고 고품질의 신뢰도가 높은 반도체소자가 얻어진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. (A) 불소함유화합물, (B) 수용성 또는 수산화성유기용제와 (C) 무기산 또는 유기산을 함유하는 수용액으로 된 반도체소자제조용세정액.

청구항 2. 제 1항에 있어서,

일반식 (I)

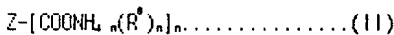


[식중, R'은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고 3개의 R'은 상호 동일하거나 달라도 되고, R''은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 히드록시알킬기를 나타낸다. X는 무기 또는 유기 음이온을 나타내고 a는 그 음이온의 원자수를 나타낸다].

로 표시되는 (D)제 4암모늄염을 함유하는 수용액으로 된 반도체소자제조용세정액.

청구항 3. 제 1항에 있어서,

일반식 (II),



[식중 Z는 수소원자 또는 1~4가의 탄소수 1~18의 탄화수소기를 나타내고, R'은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 2~4의 히드록시알킬기를 나타내고, n은 0~3의 정수를 나타내며, m은 1~4의 정수를 나타낸다. 또한 R'이 복수있는 경우 복수의 R'은 상호 동일하거나 달라도 된다].

로 표시되고 적어도 (D')유기카르복시산암모늄 유기카르복시산아민염의 군으로부터 선택된 한가지를 함유하는 수용액으로 된 반도체소자제조용세정액.

청구항 4. 제 1항 내지 제 3항 중의 어느 한 항에 있어서,

(E) 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체소자제조용세정액.

청구항 5. 제 1항 내지 제 3항 중의 어느 한 항에 있어서,

무기산이 불산, 또는 인산인 것을 특징으로 하는 반도체소자제조용세정액.

청구항 6. 표면에 절연막층이 형성된 반도체기판상에 소량의 내식막패턴을 형성하고 이 내식막패턴을 마스크로해서 건식부식처리해서 바이아홀을 형성한 후 산소플라즈마에 의한 회화처리 또는 내식막박리기에 의한 습식처리를 실시해서 내식막패턴을 제거하고 이어서 상기한 (1)내지(4)의 세정액을 사용해서 세정처리하는 것을 특징으로하는 반도체소자의 제조방법.

청구항 7. 제 6항에 있어서,

세정처리가 바이아홀의 주변과 내부에 생성부착된 퇴적중합체를 제거하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

청구항 8. 제 6항에 있어서,

세정처리가 SOG(spin on glass)층을 포함하는 절연층에 형성된 바이아홀과 그 바이아홀의 주변과 내부에 생성부착된 퇴적중합체를 제거하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

청구항 9. 표면에 금속도전막층이 형성된 반도체기판상에 소량의 내식막패턴을 형성하고 이 내식막패턴

을 마스크로해서 건식부식처리해서 금속배선을 형성한 후 산소플라즈마에 또는 내식막박리기에 의한 습식 처리에 의한 회화처리로 내식막패턴을 제거하고 이어서 상기한 (1)내지 (4)의 세정액을 사용해서 세정처리하는 것을 특징으로하는 반도체소자의 제조방법.

청구항 10. 제 9항에 있어서,

금속도전막층이 적어도 텅스텐, 텅스텐합금, 티탄, 티탄합금, 티탄/텅스텐합금, 질화티탄, 알루미늄, 또는 알루미늄합금으로부터 선택된 부재인 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

청구항 11. 제 9항에 있어서,

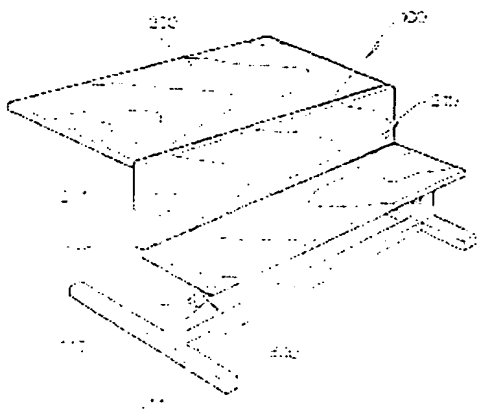
세정처리가 금속도전막층 측면벽부에 생성부착된 퇴적중합체를 제거하는 것을 목적으로 하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

청구항 12. 제 6항 또는 제 9항에 있어서,

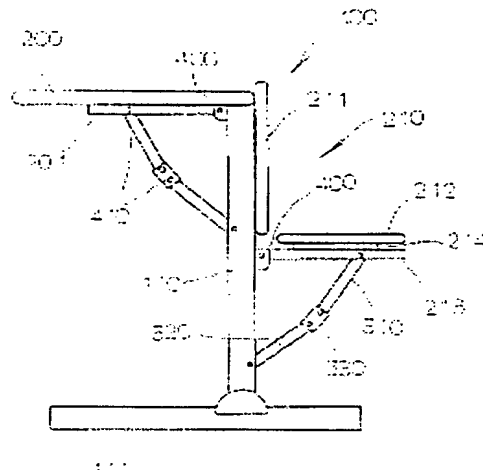
산소플라즈마에 의한 회화처리를 산소에 불소가스 또는 불소화합물가스를 첨가해서 행하는 것을 특징으로 하는 반도체소자의 제조방법.

도면

도면1



도면2



도 13

